

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2003-026806

(43)Date of publication of application : 29.01.2003

(51)Int.Cl.

C08G 75/08

C08G 79/14

(21)Application number : 2001-220555

(71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(22)Date of filing : 19.07.2001

(72)Inventor : ISHII KENJI  
YOSHIMURA YUICHI  
TAKEUCHI MOTOHARU**(54) METHOD FOR RESIN PRODUCTION****(57)Abstract:****PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for efficiently producing a resin having a high refractive index and high strength.**SOLUTION:** This method for resin production comprises polymerizing a composition composed of a compound containing one or more mercapto groups per molecule and a compound containing one or more isocyanate groups and/or isothiocyanate groups per molecule by irradiation of an active energy ray.**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-26806

(P2003-26806A)

(43) 公開日 平成15年1月29日 (2003.1.29)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 8 G 75/08

79/14

識別記号

F I

C 0 8 G 75/08

79/14

テームコート\* (参考)

4 J 0 3 0

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2001-220555 (P2001-220555)

(22) 出願日 平成13年7月19日 (2001.7.19)

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 石井 賢治

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦

斯化学株式会社東京研究所内

(72) 発明者 吉村 祐一

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦

斯化学株式会社東京研究所内

(74) 代理人 100117891

弁理士 永井 隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高屈折率かつ高強度な樹脂を効率的に生産する方法を提供すること。

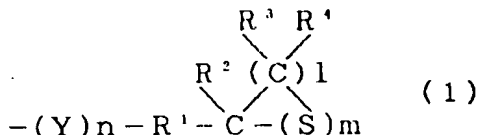
【解決手段】 メルカプト基を1分子当たり1個以上有する化合物と、イソシアネート基および/またはイソチオシアネート基を1分子当たり1個以上有する化合物を含む組成物を、活性エネルギー線の照射により重合させる樹脂の製造方法。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】(1) 式で表される構造を有する化合物を含有する組成物を、活性エネルギー線の照射により重合させる樹脂の製造方法。

【化 1】



(式中、R<sup>1</sup>は炭素数 0～10 の炭化水素、R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>はそれぞれ炭素数 1～10 の炭化水素基または水素を示す。Y は O、S、Se または Te を表す。l = 0～2、m = 1～5、n = 0～5 である。)

【請求項 2】活性エネルギー線が紫外線または電子線である請求項 1 記載の樹脂の製造方法。

【請求項 3】組成物 100 重量部あたり活性エネルギー線感応触媒を 0.001～10 重量部含む請求項 1 または 2 記載の樹脂の製造方法。

【請求項 4】活性エネルギー線感応触媒が、カチオンまたはアニオン源を発生する触媒である請求項に記載の樹脂の製造方法。

【請求項 5】請求項 1～4 のいずれか 1 項記載の方法で得られる樹脂。

【請求項 6】請求項 5 記載の樹脂からなる光学材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、プラスチックレンズ、プリズム、光ファイバー、情報記録基盤、フィルター、光学素子接着剤等の光学材料を製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】プラスチック材料は軽量かつ韌性に富み、また染色が容易であることから、各種光学材料に近年多用されている。光学材料の多くに要求される性能の一つとして、高屈折率があげられ、高屈折率によりレンズの薄肉化が可能となる。高屈折率な光学材料については、屈折率 1.7 以上の光学材料を可能とするエビスルフィド化合物が多数見いだされている(特開平 9-71580 号公報、特開平 9-110979 号公報、特開平 9-255781 号公報)。これら化合物を使用した光学材料を製造する方法は、すべて熱硬化重合であり、重合硬化を完了させるには、脈理等の重合ムラを発生させないためには長時間を要し、生産性の面から時間短縮が望まれていた。

【0003】一方、短時間の光学材料製造に関しては、光硬化重合が知られており、代表的な製造方法として、特開平 6-174902 号公報、特開平 9-165422 号公報があげられる。この光硬化重合の方法を採用し

(2)

特開 2003-26806

2

て得られる光学材料の屈折率は、使用する化合物が総じてアリル化合物やアクリル化合物やスチリル化合物等のビニル化合物のため、1.6 程度が限界であり、高屈折率化に課題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、高屈折率光学材料を生産性良く短時間で製造することにある。

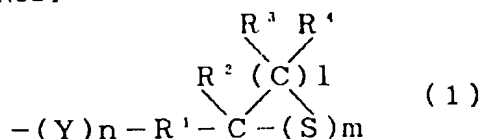
【0005】

10 【課題を解決するための手段】本出願者らはこの発明の課題を解決すべく研究を行った結果、(1) 式で表される構造を有する化合物を含有する組成物を重合硬化して樹脂を製造する際に、活性エネルギー線を照射して重合させる樹脂の製造方法により解決できることを見出した。

【0006】

【化 2】

20



(式中、R<sup>1</sup>は炭素数 0～10 の炭化水素、R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>はそれぞれ炭素数 1～10 の炭化水素基または水素を示す。Y は O、S、Se または Te を表す。l = 0～2、m = 1～5、n = 0～5 である。)

【0007】

30 【発明の実施の形態】本発明で使用する(1)式で表される構造を有する化合物は、光学材料とした時に高い屈折率と高いアッペ数および両者の良好なバランスを発現するものである。本発明で使用する(1)式で表される構造を有する化合物は、(1)式中の R<sup>1</sup>は好ましくは単結合(炭素数 0)、メチレンおよびエチレンであり、(1)式中の R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup>は好ましくは水素およびメチル基である。より好ましくは R<sup>1</sup>はメチレンであり、R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup>は水素である。l は 0～2 を表すが、好ましくは l が 1 または 2、より好ましくは l が 1 である。m は 1～5 を表すが、好ましくは m が 1 または 2、より好ましくは m が 1 である。n は 0～5 を表すが、好ましくは n が 0～4、より好ましくは n が 0～2 である。Y は O、S、Se、Te のいずれでもかまわないが、好ましくは O、S、Se、より好ましくは S、Se である。

40 【0008】これらの化合物の具体例としては、1, 1-ビス(エビチオエチル)メタン、1-(エビチオエチル)-1-(β-エビチオプロピル)メタン、1, 1-ビス(β-エビチオプロピル)メタン、1-(エビチオエチル)-1-(β-エビチオプロピル)エタン、1, 2-ビス(β-エビチオプロピル)エタン、1-

(3)

特開2003-26806

3

4

(エビチオエチル) - 3 - ( $\beta$ -エビチオプロビル) ブタン、1、3-ビス( $\beta$ -エビチオプロビル) プロパン、1 - (エビチオエチル) - 4 - ( $\beta$ -エビチオプロビル) ペンタン、1、4-ビス( $\beta$ -エビチオプロビル) ブタン、1 - (エビチオエチル) - 5 - ( $\beta$ -エビチオプロビル) ヘキサン、1 - (エビチオエチル) - 2 - ( $\gamma$ -エビチオブチルチオ) エタン、1 - (エビチオエチル) - 2 - [2 - ( $\gamma$ -エビチオブチルチオ) エチルチオ] エタン、テトラキス( $\beta$ -エビチオプロビル) メタン、1、1、1-トリス( $\beta$ -エビチオプロビル) 10 プロパン、1、3-ビス( $\beta$ -エビチオプロビル) - 1 - ( $\beta$ -エビチオプロビル) - 2 - チアプロパン、1、5-ビス( $\beta$ -エビチオプロビル) - 2、4-ビス( $\beta$ -エビチオプロビル) - 3 - チアペンタン、(1、3または1、4) - ビス(エビチオエチル) シクロヘキサン、(1、3または1、4) - ビス( $\beta$ -エビチオプロビル) シクロヘキサン、ビス[4 - (エビチオエチル) シクロヘキシル] メタン、ビス[4 - ( $\beta$ -エビチオプロビル) シクロヘキシル] メタン、2、2-ビス[4 - (エビチオエチル) シクロヘキシル] プロパン、20 2、2-ビス[4 - ( $\beta$ -エビチオプロビル) シクロヘキシル] プロパン、ビス[4 - ( $\beta$ -エビチオプロビル) シクロヘキシル] スルフィド、ビス[4 - (エビチオエチル) シクロヘキシル] スルフィド、2、5-ビス(エビチオエチル) - 1、4-ジチアン、2、5-ビス( $\beta$ -エビチオプロビル) - 1、4-ジチアン、4-エビチオエチル - 1、2-シクロヘキセンスルフィド、4-エボキシ - 1、2-シクロヘキセンスルフィド、(2、3または2、5または2、6) - ビス(1、2-エビチオエチル) - 1、4-ジセレナン、(2、3または2、5または2、6) - ビス(2、3-エビチオプロビル) - 1、4-ジセレナン、(2、4または2、5または2、6) - ビス(1、2-エビチオエチル) - 1、3-ジセレナン、(2、4または2、5または2、6) - ビス(2、4-エビチオプロビル) - 1、3-ジセレナン、(2、3または2、5または2、6または3、5) - ビス(1、2-エビチオエチル) - 1-チア-4-セレナン、(2、3または2、5または2、6または3、5) - ビス(2、3-エビチオプロビル) - 1-チア-4-セレナン、(2、4または4、5) - ビス(1、2-エビチオエチル) - 1、3-ジセレノラン、(2、4または4、5) - ビス(2、4-エビチオプロビル) - 1、3-ジセレノラン、(2、4または2、5または4、5) - ビス(1、2-エビチオエチル) - 1-チア-3-セレノラン、(2、4または2、5または4、5) - ビス(2、4-エビチオプロビル) - 1-チア-3-セレノラン、(2、3または2、4または2、5または3、4) - ビス(1、2-エビチオエチル) セレノファン、(2、3または2、4または2、5または3、4) - ビス(2、3-エビチオプロビル) セレノフ

ァン、(2、3または2、5または2、6) - ビス(1、2-エビチオエチル) - 1、4-ジテルラン、(2、3または2、5または2、6) - ビス(2、3-エビチオプロビル) - 1、4-ジテルラン、(2、4または2、5または2、6) - ビス(1、2-エビチオエチル) - 1、3-ジテルラン、(2、4または2、5または2、6) - ビス(2、4-エビチオプロビル) - 1、3-ジテルラン、(2、3または2、5または2、6または3、5) - ビス(1、2-エビチオエチル) - 1-チア-4-テルラン、(2、3または2、5または2、6または3、5) - ビス(2、3-エビチオプロビル) - 1-チア-4-テルラン、(2、4または4、5) - ビス(1、2-エビチオエチル) - 1、3-ジテルロラン、(2、4または4、5) - ビス(2、4-エビチオプロビル) - 1、3-ジテルロラン、(2、4または2、5または4、5) - ビス(1、2-エビチオエチル) - 1-チア-3-テルロラン、(2、4または2、5または4、5) - ビス(2、4-エビチオプロビル) - 1-チア-3-テルロラン、(2、3または2、4または2、5または3、4) - ビス(1、2-エビチオエチル) テルロファン、(2、3または2、4または2、5または3、4) - ビス(2、3-エビチオプロビル) テレノファン、(1、3または1、4) - ビス(エビチオエチル) ベンゼン、(1、3または1、4) - ビス( $\beta$ -エビチオプロビル) ベンゼン、ビス[4 - (エビチオエチル) フェニル] メタン、ビス[4 - ( $\beta$ -エビチオプロビル) フェニル] メタン、2、2-ビス[4 - (エビチオエチル) フェニル] プロパン、2、2-ビス[4 - ( $\beta$ -エビチオプロビル) フェニル] プロパン、ビス[4 - (エビチオエチル) フェニル] スルフィド、ビス[4 - ( $\beta$ -エビチオプロビル) フェニル] スルフィド、ビス[4 - (エビチオエチル) フェニル] スルフォン、ビス[4 - ( $\beta$ -エビチオプロビル) フェニル] スルフォン、4、4' - ビス(エビチオエチル) ビフェニル、4、4' - ビス( $\beta$ -エビチオプロビル) ビフェニル等の鎖状脂肪族骨格を有するエビスルフィド類、メチルチオグリシジルエーテル、エチルチオグリシジルエーテル、プロビルチオグリシジルエーテル、ブチルチオグリシジルエーテル等のチオグリシジルエーテル類、ビス( $\beta$ -エビチオプロビル) エーテル、ビス( $\beta$ -エビチオプロビルオキシ) メタン、1、2-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルオキシ) エタン、1、3-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルオキシ) プロパン、1、2-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルオキシ) プロパン、1 - ( $\beta$ -エビチオプロビルオキシ) - 2 - ( $\beta$ -エビチオプロビルオキシメチル) プロパン、1、4-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルオキシ) ブタン、1、3-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルオキシ) ブタン、1 - ( $\beta$ -エビチオプロビルオキシ) - 3 - ( $\beta$ -エビチオプロビルオキシメチル) ブタン、1、5-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルオキシ

(4)

特開2003-26806

5

6

シ)ペンタン、1-( $\beta$ -エビチオプロビルオキシ)-4-( $\beta$ -エビチオプロビルオキシメチル)ペンタン、1,6-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルオキシ)ヘキサン、1-( $\beta$ -エビチオプロビルオキシ)-5-( $\beta$ -エビチオプロビルオキシメチル)ヘキサン、1-( $\beta$ -エビチオプロビルオキシ)-2-[(2- $\beta$ -エビチオプロビルオキシエチル)オキシ]エタン、1-( $\beta$ -エビチオプロビルオキシ)-2-[(2-(2- $\beta$ -エビチオプロビルオキシエチル)オキシエチル)オキシ]エタン、ビス(5,6-エビチオ-3-オキサヘキシル)セレニド、ビス(5,6-エビチオ-3-オキサヘキシル)テルリド、テトラキス( $\beta$ -エビチオプロビルオキシメチル)メタン、1,1,1-トリス( $\beta$ -エビチオプロビルオキシメチル)プロパン、1,5-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルオキシ)-2-( $\beta$ -エビチオプロビルオキシメチル)-3-チアペンタン、1,5-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルオキシ)-2,4-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルオキシメチル)-3-チアペンタン、1-( $\beta$ -エビチオプロビルオキシ)-2,2-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルオキシメチル)-4-チアヘキサ  
 10 サン、1,5,6-トリス( $\beta$ -エビチオプロビルオキシ)-4-( $\beta$ -エビチオプロビルオキシメチル)-3-チアヘキサン、1,8-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルオキシ)-4-( $\beta$ -エビチオプロビルオキシメチル)-3,6-ジチアオクタン、1,8-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルオキシ)-4,5-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルオキシメチル)-3,6-ジチアオクタン、1,8-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルオキシ)-4,4-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルオキシメチル)-3,6-ジチアオクタン、1,8-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルオキシ)-2,4,5-トリス( $\beta$ -エビチオプロビルオキシメチル)-3,6-ジチアオクタン、1,8-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルオキシ)-2,5-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルオキシメチル)-3,6-ジチアオクタン、1,9-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルオキシ)-5-( $\beta$ -エビチオプロビルオキシメチル)-5-[(2- $\beta$ -エビチオプロビルオキシエチル)オキシメ  
 20 チル]-3,7-ジチアノナン、1,10-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルオキシ)-5,6-ビス[(2- $\beta$ -エビチオプロビルオキシエチル)オキシ]-3,6,9-トリチアデカン、1,11-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルオキシ)-4,8-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルオキシメチル)-3,6,9-トリチアウンデカン、1,11-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルオキシ)-5,7-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルオキシメチル)-3,6,9-トリチアウンデカン、1,11-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルオキシ)-5,7-[(2- $\beta$ -エビチオプロビルオキシエチル)オキシメチル]-3,6,9-トリチアウンデカン、1,11-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルオキシ)-4,7-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルオ

キシメチル)-3,6,9-トリチアウンデカン、(1,3または1,4)-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルオキシ)シクロヘキサン、(1,3または1,4)-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルオキシメチル)シクロヘキサン、ビス[4-( $\beta$ -エビチオプロビルオキシ)シクロヘキシル]メタン、2,2-ビス[4-( $\beta$ -エビチオプロビルオキシ)シクロヘキシル]プロパン、ビス[4-( $\beta$ -エビチオプロビルオキシ)シクロヘキシル]スルフィド、2,5-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルオキシメチル)-1,4-ジチアン、2,5-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルオキシエチルオキシメチル)-1,4-ジチアン、(2,4または4,5)-ビス(3,4-エビチオ-1-オキサブチル)-1,3-ジセレノラン、(2,4または4,5)-ビス(4,5-エビチオ-2-オキサペンチル)-1,3-ジセレノラン、(2,4または2,5または4,5)-ビス(3,4-エビチオ-1-オキサブチル)-1-チア-3-セレノラン、(2,4または2,5または4,5)-ビス(4,5-エビチオ-2-オキサペンチル)-1-チア-3-セレノラン、ビス(3,4-エビチオ-1-オキサブチル)トリシクロセレナオクタン、ビス(3,4-エビチオ-1-オキサブチル)ジシクロセレナノナン、(2,3または2,4または2,5または3,4)-ビス(3,4-エビチオ-1-オキサブチル)セレノファン、(2,3または2,4または2,5または3,4)-ビス(4,5-エビチオ-2-オキサペンチル)セレノファン、(2,3または2,5または2,6)-ビス(3,4-エビチオ-1-オキサブチル)-1,4-ジセレナン、(2,3または2,5または2,6)-ビス(4,5-エビチオ-2-オキサペンチル)-1,4-ジセレナン、(2,4または2,5または2,6)-ビス(3,4-エビチオ-1-オキサブチル)-1,3-ジセレナン、(2,4または2,5または2,6)-ビス(4,5-エビチオ-2-オキサペンチル)-1,3-ジセレナン、(2,3または2,5または2,6または3,5)-ビス(3,4-エビチオ-1-オキサブチル)-1-チア-4-セレナン、(2,3または2,5または2,6または3,5)-ビス(4,5-エビチオ-2-オキサペンチル)-1-チア-4-セレナン、(2,4または4,5)-ビス(3,4-エビチオ-1-オキサブチル)-1,3-ジテルロラン、(2,4または4,5)-ビス(4,5-エビチオ-2-オキサペンチル)-1,3-ジテルロラン、(2,4または2,5または4,5)-ビス(3,4-エビチオ-1-オキサブチル)-1-チア-3-テルロラン、(2,4または2,5または4,5)-ビス(4,5-エビチオ-2-オキサペンチル)-1-チア-3-テルロラン、ビス(3,4-エビチオ-1-オキサブチル)トリシクロテルラオクタン、ビス(3,4-エビチオ-1-オキサブチル)ジシクロテルラノナン、(2,3または2,4ま

50

(5)

特開2003-26806

7

たは2, 5または3, 4)-ビス(3, 4-エビチオ-1-オキサブチル)テルロファン、(2, 3または2, 4または2, 5または3, 4)-ビス(4, 5-エビチオ-2-オキサベンチル)テルロファン、(2, 3または2, 5または2, 6)-ビス(3, 4-エビチオ-1-オキサブチル)-1, 4-ジテルラン、(2, 3または2, 5または2, 6)-ビス(4, 5-エビチオ-2-オキサベンチル)-1, 4-ジテルラン、(2, 4または2, 5または2, 6)-ビス(3, 4-エビチオ-1-オキサブチル)-1, 3-ジテルラン、(2, 4または2, 5または2, 6)-ビス(4, 5-エビチオ-2-オキサベンチル)-1, 3-ジテルラン、(2, 3または2, 5または2, 6または3, 5)-ビス(3, 4-エビチオ-1-オキサブチル)-1-チア-4-テルラン、(2, 3または2, 5または2, 6または3, 5)-ビス(4, 5-エビチオ-2-オキサベンチル)-1-チア-4-テルラン、(1, 3または1, 4)-ビス(β-エビチオプロビルオキシ)ベンゼン、(1, 3または1, 4)-ビス(β-エビチオプロビルオキシメチル)ベンゼン、ビス[4-(β-エビチオプロビル)フェニル]メタン、2, 2-ビス[4-(β-エビチオプロビルチオ)フェニル]プロパン、ビス[4-(β-エビチオプロビルチオ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(β-エビチオプロビルチオ)フェニル]スルホン、4, 4'-ビス(β-エビチオプロビルチオ)ビフェニル等のエビチオアルキルオキシ基を1個以上有するエビスルフィド類、ビス(β-エビチオプロビル)スルフィド、ビス(β-エビチオプロビル)ジスルフィド、ビス(β-エビチオプロビル)トリスルフィド、ビス(β-エビチオプロビルチオ)メタン、1, 2-ビス(β-エビチオプロビルチオ)エタン、1, 3-ビス(β-エビチオプロビルチオ)プロパン、1, 2-ビス(β-エビチオプロビルチオ)プロパン、1-(β-エビチオプロビルチオ)-2-(β-エビチオプロビルチオメチル)プロパン、1, 4-ビス(β-エビチオプロビルチオ)ブタン、1, 3-ビス(β-エビチオプロビルチオ)ブタン、1-(β-エビチオプロビルチオ)-3-(β-エビチオプロビルチオメチル)ブタン、1-(β-エビチオプロビルチオ)-3-(β-エビチオプロビルチオメチル)ブタン、1, 5-ビス(β-エビチオプロビルチオ)ペンタン、1-(β-エビチオプロビルチオ)-4-(β-エビチオプロビルチオメチル)ペンタン、1, 6-ビス(β-エビチオプロビルチオ)ヘキサン、1-(β-エビチオプロビルチオ)-5-(β-エビチオプロビルチオメチル)ヘキサン、1-(β-エビチオプロビルチオ)-2-[(2-β-エビチオプロビルチオエチル)チオ]エタン、1-(β-エビチオプロビルチオ)-2-[(2-(2-β-エビチオプロビルチオエチル)チオエチル)チオ]エタン、テトラキス(β-エビチオプロビルチオメチル)メタン、1, 1, 1-トリ(β-エビチオプロビルチオメチル)プロパン、1, 5-ビス

8

(β-エビチオプロビルチオ)-2-(β-エビチオプロビルチオメチル)-3-チアベンタン、1, 5-ビス(β-エビチオプロビルチオ)-2, 4-ビス(β-エビチオプロビルチオメチル)-3-チアベンタン、1-(β-エビチオプロビルチオ)-2, 2-ビス(β-エビチオプロビルチオメチル)-4-チアヘキサン、1, 5, 6-トリ(β-エビチオプロビルチオ)-4-(β-エビチオプロビルチオメチル)-3-チアヘキサン、1, 8-ビス(β-エビチオプロビルチオ)-4-(β-エビチオプロビルチオメチル)-3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス(β-エビチオプロビルチオ)-4, 5-ビス(β-エビチオプロビルチオメチル)-3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス(β-エビチオプロビルチオ)-4, 4-ビス(β-エビチオプロビルチオメチル)-3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス(β-エビチオプロビルチオ)-2, 4, 5-トリ(β-エビチオプロビルチオメチル)-3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス(β-エビチオプロビルチオ)-2, 5-ビス(β-エビチオプロビルチオメチル)-3, 6-ジチアオクタン、1, 9-ビス(β-エビチオプロビルチオ)-5-(β-エビチオプロビルチオメチル)-5-[(2-β-エビチオプロビルチオエチル)チオメチル]-3, 7-ジチアノナン、1, 10-ビス(β-エビチオプロビルチオ)-5, 6-ビス[(2-β-エビチオプロビルチオエチル)チオ]-3, 6, 9-トリチアデカン、1, 11-ビス(β-エビチオプロビルチオ)-4, 8-ビス(β-エビチオプロビルチオメチル)-3, 6, 9-トリチアウンデカン、1, 11-ビス(β-エビチオプロビルチオ)-5, 7-ビス(β-エビチオプロビルチオメチル)-3, 6, 9-トリチアウンデカン、1, 11-ビス(β-エビチオプロビルチオ)-5, 7-[(2-β-エビチオプロビルチオエチル)チオメチル]-3, 6, 9-トリチアウンデカン、1, 11-ビス(β-エビチオプロビルチオ)-4, 7-ビス(β-エビチオプロビルチオメチル)-3, 6, 9-トリチアウンデカン、テトラ[2-(β-エビチオプロビルチオ)アセチルメチル]メタン、1, 1, 1-トリ[2-(β-エビチオプロビルチオ)アセチルメチル]プロパン、テトラ[2-(β-エビチオプロビルチオメチル)アセチルメチル]メタン、1, 1, 1-トリ[2-(β-エビチオプロビルチオメチル)アセチルメチル]プロパン、ビス(5, 6-エビチオ-3-チアヘキシル)セレニド、2, 3-ビス(6, 7-チオエボキシ-1-セレナ-4-チアヘブチル)-1-(3, 4-チオエボキシ-1-チアブチル)プロパン、1, 1, 3, 3, -テトラキス(4, 5-チオエボキシ-2-チアベンチル)-2-セレナプロパン、ビス(4, 5-チオエボキシ-2-チアベンチル)-3, 6, 9-トリセレナウンデカン-1, 11-ビス(3, 4-チオエボキシ-1-チアブチル)、1, 4-ビス

(6)

特開2003-26806

9

10

(3, 4-チオエボキシ-1-チアブチル)-2, 3-  
 ビス(6, 7-チオエボキシ-1-セレン-4-チアヘ  
 ブチル)ブタン、トリス(4, 5-チオエボキシ-2-  
 チアベンチル)-3-セレン-6-チアオクタン-1,  
 8-ビス(3, 4-チオエボキシ-1-チアブチル)、  
 ビス(5, 6-エビチオ-3-チアヘキシル)テルレ  
 ド、2, 3-ビス(6, 7-チオエボキシ-1-テルラ  
 -4-チアヘブチル)-1-(3, 4-チオエボキシ-  
 1-チアブチル)プロパン、1, 1, 3, 3, -テトラ  
 キス(4, 5-チオエボキシ-2-チアベンチル)-2  
 -テルラプロパン、ビス(4, 5-チオエボキシ-2-  
 チアベンチル)-3, 6, 9-トリテラウンデカン-  
 1, 11-ビス(3, 4-チオエボキシ-1-チアブチ  
 ル)、1, 4-ビス(3, 4-チオエボキシ-1-チア  
 ブチル)-2, 3-ビス(6, 7-チオエボキシ-1-  
 テルラ-4-チアヘブチル)ブタン、トリス(4, 5-  
 チオエボキシ-2-チアベンチル)-3-テルラ-6-  
 チアオクタン-1, 8-ビス(3, 4-チオエボキシ-  
 1-チアブチル)、(1, 3または1, 4)-ビス(β  
 -エビチオプロピルチオ)シクロヘキサン、(1, 3ま  
 たは1, 4)-ビス(β-エビチオプロピルチオメチ  
 ル)シクロヘキサン、ビス[4-(β-エビチオプロ  
 ピルチオ)シクロヘキシル]メタン、2, 2-ビス[4  
 -(β-エビチオプロピルチオ)シクロヘキシル]プロ  
 パン、ビス[4-(β-エビチオプロピルチオ)シクロ  
 ヘキシル]スルフィド、2, 5-ビス(β-エビチオ  
 プロピルチオメチル)-1, 4-ジチアン、2, 5-ビス  
 (β-エビチオプロピルチオエチルチオメチル)-1,  
 4-ジチアン、(2, 3または2, 5または2, 6)-  
 ビス(3, 4-エビチオ-1-チアブチル)-1, 4-  
 ジセレン、(2, 3または2, 5または2, 6)-  
 ビス(4, 5-エビチオ-2-チアベンチル)-1, 4-  
 ジセレン、(2, 4または2, 5または5, 6)-  
 ビス(3, 4-エビチオ-1-チアブチル)-1, 3-  
 ジセレン、(2, 4または2, 5または5, 6)-  
 ビス(4, 5-エビチオ-2-チアベンチル)-1, 3-  
 ジセレン、(2, 3または2, 5または2, 6または  
 3, 5)-ビス(3, 4-エビチオ-1-チアブチル)  
 -1-チア-4-セレン、(2, 3または2, 5ま  
 たは2, 6または3, 5)-ビス(4, 5-エビチオ-2  
 -チアベンチル)-1-チア-4-セレン、(2, 4  
 または4, 5)-ビス(3, 4-エビチオ-1-チア  
 ブチル)-1, 3-ジセレン、(2, 4または4,  
 5)-ビス(4, 5-エビチオ-2-チアベンチル)-  
 1, 3-ジセレン、(2, 4または2, 5または  
 4, 5)-ビス(3, 4-エビチオ-1-チアブチル)  
 -1-チア-3-セレン、(2, 4または2, 5ま  
 たは4, 5)-ビス(4, 5-エビチオ-2-チア  
 ベンチル)-1-チア-3-セレン、2, 6-ビス  
 (4, 5-エビチオ-2-チアベンチル)-1, 3, 5-

10

20

30

40

50

トリセレン、ビス(3, 4-エビチオ-1-チアブチ  
 ル)トリシクロセレンオクタン、ビス(3, 4-エビチ  
 オ-1-チアブチルジシクロセレンノナン、(2, 3ま  
 たは2, 4または2, 5または3, 4)-ビス(3, 4-  
 エビチオ-1-チアブチル)セレンファン、(2, 3  
 または2, 4または2, 5または3, 4)-ビス(4,  
 5-エビチオ-2-チアベンチル)セレンファン、2-  
 (4, 5-チオエボキシ-2-チアベンチル)-5-  
 (3, 4-チオエボキシ-1-チアブチル)-1-セ  
 レナシクロヘキサン、(2, 3または2, 4または2, 5  
 または2, 6または3, 4または3, 5または4, 5)  
 -ビス(3, 4-チオエボキシ-1-チアブチル)-1-  
 セレンシクロヘキサン、(2, 3または2, 4または  
 2, 5または2, 6または3, 4または3, 5または  
 4, 5)-ビス(4, 5-チオエボキシ-2-チア  
 ベンチル)-1-セレンシクロヘキサン、(2, 3ま  
 たは2, 5または2, 6)-ビス(3, 4-エビチオ-1-  
 チアブチル)-1, 4-ジテルラン、(2, 3または  
 2, 5または2, 6)-ビス(4, 5-エビチオ-2-  
 チアベンチル)-1, 4-ジテルラン、(2, 4ま  
 たは2, 5または5, 6)-ビス(3, 4-エビチオ-1-  
 チアブチル)-1, 3-ジテルラン、(2, 4ま  
 たは2, 5または5, 6)-ビス(4, 5-エビチオ-2-  
 チアベンチル)-1, 3-ジテルラン、(2, 3ま  
 たは2, 5または2, 6または3, 5)-ビス(3, 4-  
 エビチオ-1-チアブチル)-1-チア-4-テル  
 ラン、(2, 3または2, 5または2, 6または3, 5)-  
 ビス(4, 5-エビチオ-2-チアベンチル)-1-チ  
 ア-4-テルラン、(2, 4または4, 5)-ビス(3,  
 4-エビチオ-1-チアブチル)-1, 3-ジテル  
 ロラン、(2, 4または4, 5)-ビス(4, 5-エビチ  
 オ-2-チアベンチル)-1, 3-ジテルロラン、(2,  
 4または2, 5または4, 5)-ビス(3, 4-エビチ  
 オ-1-チアブチル)-1-チア-3-テルロラン、  
 (2, 4または2, 5または4, 5)-ビス(4, 5-  
 エビチオ-2-チアベンチル)-1-チア-3-テル  
 ロラン、2, 6-ビス(4, 5-エビチオ-2-チア  
 ベンチル)-1, 3, 5-トリテルラン、ビス(3, 4-  
 エビチオ-1-チアブチル)トリシクロテル  
 ラオクタン、ビス(3, 4-エビチオ-1-チア  
 ブチル)ジシクロテルラノナン、(2, 3ま  
 たは2, 4または2, 5または3, 4)-ビス(3, 4-  
 エビチオ-1-チアブチル)テルロファン、  
 (2, 3または2, 4または2, 5または3, 4)-  
 ビス(4, 5-エビチオ-2-チアベンチル)テ  
 ルロファン、2-(4, 5-チオエボキシ-2-  
 チアベンチル)-5-(3, 4-チオエボキシ-1-  
 チアブチル)-1-テルラシクロヘキサン、  
 (2, 3または2, 4または2, 5または2, 6ま  
 たは3, 4または3, 5または4, 5)-ビス(3, 4-  
 チオエボキシ-1-チアブチル)-1-テル  
 ラシクロヘキサン、(2,

特開2003-26806

12

50

ン、1, 8-ビス(β-エビチオプロビルセレン) - 4, 4-ビス(β-エビチオプロビルセレンメチル) - 3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス(β-エビチオプロビルセレン) - 2, 4, 5-トリス(β-エビチオプロビルセレンメチル) - 3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス(β-エビチオプロビルセレン) - 2, 5-ビス(β-エビチオプロビルセレンメチル) - 3, 6-ジチアオクタン、1, 9-ビス(β-エビチオプロビルセレン) - 5 - (β-エビチオプロビルセレンメチル) - 5 - [(2-β-エビチオプロビルセレンエチル)セレンメチル] - 3, 7-ジチアノナン、1, 10-ビス(β-エビチオプロビルセレン) - 5, 6-ビス[(2-β-エビチオプロビルセレンエチル)チオ] - 3, 6, 9-トリチアデカン、1, 11-ビス(β-エビチオプロビルセレン) - 4, 8-ビス(β-エビチオプロビルセレンメチル) - 3, 6, 9-トリチアウンデカン、1, 11-ビス(β-エビチオプロビルセレン) - 5, 7-ビス(β-エビチオプロビルセレンメチル) - 3, 6, 9-トリチアウンデカン、1, 11-ビス(β-エビチオプロビルセレン) - 5, 7 - [(2-β-エビチオプロビルセレンエチル)セレンメチル] - 3, 6, 9-トリチアウンデカン、1, 11-ビス(β-エビチオプロビルセレン) - 4, 7-ビス(β-エビチオプロビルセレンメチル) - 3, 6, 9-トリチアウンデカン、テトラ[2-(β-エビチオプロビルセレン)アセチルメチル]メタン、1, 1, 1-トリ[2-(β-エビチオプロビルセレン)アセチルメチル]プロパン、テトラ[2-(β-エビチオプロビルセレンメチル)アセチルメチル]メタン、1, 1, 1-トリ[2-(β-エビチオプロビルセレンメチル)アセチルメチル]プロパン、ビス(5, 6-エビチオ-3-セレンヘキシル)セレニド、2, 3-ビス(6, 7-チオエボキシ-1-セレナ-4-セレンヘプチル) - 1 - (3, 4-チオエボキシ-1-セレンブチル)プロパン、1, 1, 3, 3, -テトラキス(4, 5-チオエボキシ-2-セレンベンチル) - 2 - セレナプロパン、ビス(4, 5-チオエボキシ-2-セレンベンチル) - 3, 6, 9-トリセレナウンデカン - 1, 11-ビス(3, 4-チオエボキシ-1-セレンブチル)、1, 4-ビス(3, 4-チオエボキシ-1-セレンブチル) - 2, 3-ビス(6, 7-チオエボキシ-1-セレナ-4-セレンヘプチル)ブタン、トリス(4, 5-チオエボキシ-2-セレンベンチル) - 3 - セレナ-6-チアオクタン - 1, 8-ビス(3, 4-チオエボキシ-1-セレンブチル)、ビス(5, 6-エビチオ-3-セレンヘキシル)テルレド、2, 3-ビス(6, 7-チオエボキシ-1-テルラ-4-セレンヘプチル) - 1 - (3, 4-チオエボキシ-1-セレンブチル)プロパン、1, 1, 3, 3, -テトラキス(4, 5-チオエボキシ-2-セレンベンチル) - 2 - テルラプロパン、ビス(4, 5-チオ



(8)

特開2003-26806

13

14

エポキシ-2-セレンベンチル)-3, 6, 9-トリテ  
 レラウンデカン-1, 11-ビス(3, 4-チオエポキ  
 シ-1-セレンブチル)、1, 4-ビス(3, 4-チオ  
 エポキシ-1-セレンブチル)-2, 3-ビス(6, 7  
 -チオエポキシ-1-テルラ-4-セレンヘブチル)ブ  
 タン、トリス(4, 5-チオエポキシ-2-セレンベン  
 チル)-3-テルラ-6-チアオクタン-1, 8-ビス  
 (3, 4-チオエポキシ-1-セレンブチル)、(1,  
 3または1, 4)-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルセ  
 レノ)シクロヘキサン、(1, 3または1, 4)-ビス  
 ( $\beta$ -エビチオプロビルセレンメチル)シクロヘキサ  
 ン、ビス[4-( $\beta$ -エビチオプロビルセレン)シクロ  
 ヘキシル]メタン、2, 2-ビス[4-( $\beta$ -エビチ  
 オプロビルセレン)シクロヘキシル]プロパン、ビス  
 [4-( $\beta$ -エビチオプロビルセレン)シクロヘキシ  
 ル]スルフィド、2, 5-ビス( $\beta$ -エビチオプロビル  
 セレンメチル)-1, 4-ジチアン、2, 5-ビス( $\beta$ -  
 エビチオプロビルセレンエチルチオメチル)-1, 4  
 -ジチアン、(2, 3または2, 5または2, 6)-ビ  
 ス(3, 4-エビチオ-1-セレンブチル)-1, 4-  
 ジセレン、(2, 3または2, 5または2, 6)-ビ  
 ス(4, 5-エビチオ-2-セレンベンチル)-1, 4  
 -ジセレン、(2, 4または2, 5または5, 6)-  
 ビス(3, 4-エビチオ-1-セレンブチル)-1, 3  
 -ジセレン、(2, 4または2, 5または5, 6)-  
 ビス(4, 5-エビチオ-2-セレンベンチル)-1,  
 3-ジセレン、(2, 3または2, 5または2, 6ま  
 たは3, 5)-ビス(3, 4-エビチオ-1-セレンブ  
 チル)-1-チア-4-セレン、(2, 3または2,  
 5または2, 6または3, 5)-ビス(4, 5-エビチ  
 オ-2-セレンベンチル)-1-チア-4-セレン、  
 (2, 4または4, 5)-ビス(3, 4-エビチオ-1  
 -セレンブチル)-1, 3-ジセレン、(2, 4ま  
 たは4, 5)-ビス(4, 5-エビチオ-2-セレンベ  
 ンチル)-1, 3-ジセレン、(2, 4または2,  
 5または4, 5)-ビス(3, 4-エビチオ-1-セ  
 レノブチル)-1-チア-3-セレン、(2, 4ま  
 たは2, 5または4, 5)-ビス(4, 5-エビチオ-2  
 -セレンベンチル)-1-チア-3-セレン、2,  
 6-ビス(4, 5-エビチオ-2-セレンベンチル)-  
 1, 3, 5-トリセレン、ビス(3, 4-エビチオ  
 -1-セレンブチル)トリシクロセナオクタン、ビス  
 (3, 4-エビチオ-1-セレンブチル)ジシクロセ  
 ナノナン、(2, 3または2, 4または2, 5または  
 3, 4)-ビス(3, 4-エビチオ-1-セレンブチ  
 ル)セレンファン、(2, 3または2, 4または2, 5  
 または3, 4)-ビス(4, 5-エビチオ-2-セレン  
 ベンチル)セレンファン、2-(4, 5-チオエポキ  
 シ-2-セレンベンチル)-5-(3, 4-チオエポキ  
 シ-1-セレンブチル)-1-セレンシクロヘキサン、

(2, 3または2, 4または2, 5または2, 6または  
 3, 4または3, 5または4, 5)-ビス(3, 4-チ  
 オエポキシ-1-セレンブチル)-1-セレンシクロヘ  
 キサン、(2, 3または2, 4または2, 5または2,  
 6または3, 4または3, 5または4, 5)-ビス  
 (4, 5-チオエポキシ-2-セレンベンチル)-1-  
 セレンシクロヘキサン、(2, 3または2, 5または  
 2, 6)-ビス(3, 4-エビチオ-1-セレンブチ  
 ル)-1, 4-ジテルラン、(2, 3または2, 5ま  
 たは2, 6)-ビス(4, 5-エビチオ-2-セレンベン  
 チル)-1, 4-ジテルラン、(2, 4または2, 5ま  
 たは5, 6)-ビス(3, 4-エビチオ-1-セレンブ  
 チル)-1, 3-ジテルラン、(2, 4または2, 5ま  
 たは5, 6)-ビス(4, 5-エビチオ-2-セレンベ  
 ンチル)-1, 3-ジテルラン、(2, 3または2, 5  
 または2, 6または3, 5)-ビス(3, 4-エビチオ  
 -1-セレンブチル)-1-チア-4-テルラン、  
 (2, 3または2, 5または2, 6または3, 5)-ビ  
 ス(4, 5-エビチオ-2-セレンベンチル)-1-チ  
 ア-4-テルラン、(2, 4または4, 5)-ビス  
 (3, 4-エビチオ-1-セレンブチル)-1, 3-ジ  
 テルラン、(2, 4または4, 5)-ビス(4, 5-  
 エビチオ-2-セレンベンチル)-1, 3-ジテルラ  
 ン、(2, 4または2, 5または4, 5)-ビス(3,  
 4-エビチオ-1-セレンブチル)-1-チア-3-テ  
 ルラン、(2, 4または2, 5または4, 5)-ビス  
 (4, 5-エビチオ-2-セレンベンチル)-1-チア  
 -3-テルラン、2, 6-ビス(4, 5-エビチオ-  
 2-セレンベンチル)-1, 3, 5-トリテルラン、ビス  
 (3, 4-エビチオ-1-セレンブチル)トリシクロテ  
 ルラオクタン、ビス(3, 4-エビチオ-1-セレンブ  
 チル)ジシクロテルラノナン、(2, 3または2, 4ま  
 たは2, 5または3, 4)-ビス(3, 4-エビチオ-  
 1-セレンブチル)テルロファン、(2, 3または2,  
 4または2, 5または3, 4)-ビス(4, 5-エビチ  
 オ-2-セレンベンチル)テルロファン、2-(4, 5  
 -チオエポキシ-2-セレンベンチル)-5-(3, 4  
 -チオエポキシ-1-セレンブチル)-1-テルラシ  
 クロヘキサン、(2, 3または2, 4または2, 5ま  
 たは2, 6または3, 4または3, 5または4, 5)-  
 ビス(3, 4-チオエポキシ-1-セレンブチル)-1-テ  
 ルラシクロヘキサン、(2, 3または2, 4または2,  
 5または2, 6または3, 4または3, 5または4,  
 5)-ビス(4, 5-チオエポキシ-2-セレンベン  
 チル)-1-テルラシクロヘキサン、(1, 3または1,  
 4)-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルセレン)ベンゼン、  
 (1, 3または1, 4)-ビス( $\beta$ -エビチオプロビル  
 セレンメチル)ベンゼン、ビス[4-( $\beta$ -エビチオ  
 プロビルセレン)フェニル]メタン、2, 2-ビス[4-  
 ( $\beta$ -エビチオプロビルセレン)フェニル]プロパン、

(9)

特開2003-26806

15

ビス〔4-( $\beta$ -エビチオプロビルセレン)フェニル〕スルフィド、ビス〔4-( $\beta$ -エビチオプロビルセレン)フェニル〕スルホン、4, 4'-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルセレン)ビフェニル等のエビチオアルキルセレン基を1個以上有するエビスルフィド類、ビス( $\beta$ -エビチオプロビル)テルレド、ビス( $\beta$ -エビチオプロビル)ジテルレド、ビス( $\beta$ -エビチオプロビル)トリテルレド、ビス( $\beta$ -エビチオプロビルテルロ)メタン、1, 2-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルテルロ)エタン、1, 3-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルテルロ)プロパン、1, 2-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルテルロ)プロパン、1-( $\beta$ -エビチオプロビルテルロ)-2-( $\beta$ -エビチオプロビルテルロメチル)プロパン、1, 4-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルテルロ)ブタン、1, 3-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルテルロ)ブタン、1-( $\beta$ -エビチオプロビルテルロ)-3-( $\beta$ -エビチオプロビルテルロメチル)ブタン、1, 5-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルテルロ)ペンタン、1-( $\beta$ -エビチオプロビルテルロ)-4-( $\beta$ -エビチオプロビルテルロメチル)ペンタン、1, 6-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルテルロ)ヘキサン、1-( $\beta$ -エビチオプロビルテルロ)-5-( $\beta$ -エビチオプロビルテルロメチル)ヘキサン、1-( $\beta$ -エビチオプロビルテルロ)-2-〔(2- $\beta$ -エビチオプロビルテルロエチル)チオ〕エタン、1-( $\beta$ -エビチオプロビルテルロ)-2-〔〔2-(2- $\beta$ -エビチオプロビルテルロエチル)テルロエチル〕チオ〕エタン、テトラキス( $\beta$ -エビチオプロビルテルロメチル)メタン、1, 1, 1-トリス( $\beta$ -エビチオプロビルテルロメチル)プロパン、1, 5-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルテルロ)-2-( $\beta$ -エビチオプロビルテルロメチル)-3-チアベンタン、1, 5-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルテルロ)-2, 4-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルテルロメチル)-3-チアベンタン、1-( $\beta$ -エビチオプロビルテルロ)-2, 2-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルテルロメチル)-4-チアヘキサン、1, 5, 6-トリス( $\beta$ -エビチオプロビルテルロ)-4-( $\beta$ -エビチオプロビルテルロメチル)-3-チアヘキサン、1, 8-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルテルロ)-4-( $\beta$ -エビチオプロビルテルロメチル)-3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルテルロ)-4, 5-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルテルロメチル)-3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルテルロ)-4, 4-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルテルロメチル)-3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルテルロ)-2, 4, 5-トリス( $\beta$ -エビチオプロビルテルロメチル)-3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルテルロ)-2, 5-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルテルロメチル)-3, 6-ジチアオクタン、1, 9-ビス( $\beta$ -エビチオプロビ

16

ルテルロ)-5-( $\beta$ -エビチオプロビルテルロメチル)-5-〔(2- $\beta$ -エビチオプロビルテルロエチル)セレンメチル〕-3, 7-ジチアノナン、1, 10-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルテルロ)-5, 6-ビス〔(2- $\beta$ -エビチオプロビルテルロエチル)チオ〕-3, 6, 9-トリチアデカン、1, 11-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルテルロ)-4, 8-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルテルロメチル)-3, 6, 9-トリチアウンデカン、1, 11-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルテルロ)-5, 7-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルテルロメチル)-3, 6, 9-トリチアウンデカン、1, 11-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルテルロ)-5, 7-〔(2- $\beta$ -エビチオプロビルテルロエチル)セレンメチル〕-3, 6, 9-トリチアウンデカン、1, 11-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルテルロ)-4, 7-ビス( $\beta$ -エビチオプロビルテルロメチル)-3, 6, 9-トリチアウンデカン、テトラ〔2-( $\beta$ -エビチオプロビルテルロ)アセチルメチル〕メタン、1, 1, 1-トリ〔2-( $\beta$ -エビチオプロビルテルロ)アセチルメチル〕プロパン、テトラ〔2-( $\beta$ -エビチオプロビルテルロメチル)アセチルメチル〕メタン、1, 1, 1-トリ〔2-( $\beta$ -エビチオプロビルテルロメチル)アセチルメチル〕プロパン、ビス(5, 6-エビチオ-3-テルロヘキシル)セレニド、2, 3-ビス(6, 7-チオエボキシ-1-セレナ-4-テルロヘプチル)-1-(3, 4-チオエボキシ-1-テルロブチル)プロパン、1, 1, 3, 3-テトラキス(4, 5-チオエボキシ-2-テルロベンチル)-2-セレナプロパン、ビス(4, 5-チオエボキシ-2-テルロベンチル)-3, 6, 9-トリセレナウンデカン-1, 11-ビス(3, 4-チオエボキシ-1-テルロブチル)、1, 4-ビス(3, 4-チオエボキシ-1-テルロブチル)-2, 3-ビス(6, 7-チオエボキシ-1-セレナ-4-テルロヘプチル)ブタン、トリス(4, 5-チオエボキシ-2-テルロベンチル)-3-セレナ-6-チアオクタン-1, 8-ビス(3, 4-チオエボキシ-1-テルロブチル)、ビス(5, 6-エビチオ-3-テルロヘキシル)テルレド、2, 3-ビス(6, 7-チオエボキシ-1-テルラ-4-テルロヘプチル)-1-(3, 4-チオエボキシ-1-テルロブチル)プロパン、1, 1, 3, 3-テトラキス(4, 5-チオエボキシ-2-テルロベンチル)-2-テルラプロパン、ビス(4, 5-チオエボキシ-2-テルロベンチル)-3, 6, 9-トリテラウンデカン-1, 11-ビス(3, 4-チオエボキシ-1-テルロブチル)、1, 4-ビス(3, 4-チオエボキシ-1-テルロブチル)-2, 3-ビス(6, 7-チオエボキシ-1-テルラ-4-テルロヘプチル)ブタン、トリス(4, 5-チオエボキシ-2-テルロベンチル)-3-テルラ-6-チアオクタン-1, 8-ビス(3, 4-チオエボキシ-1-テルロブチル)、(1,

特開 2003-26806

18

50

ル) - 1, 4 - ジテルラン、(2, 3 または 2, 5 または 2, 6) - ビス (4, 5 - エピチオ - 2 - テルロベンチル) - 1, 4 - ジテルラン、(2, 4 または 2, 5 または 5, 6) - ビス (3, 4 - エピチオ - 1 - テルロブチル) - 1, 3 - ジテルラン、(2, 4 または 2, 5 または 5, 6) - ビス (4, 5 - エピチオ - 2 - テルロベンチル) - 1, 3 - ジテルラン、(2, 3 または 2, 5 または 2, 6 または 3, 5) - ビス (3, 4 - エピチオ - 1 - テルロブチル) - 1 - チア - 4 - テルラン、(2, 3 または 2, 5 または 2, 6 または 3, 5) - ビス (4, 5 - エピチオ - 2 - テルロベンチル) - 1 - チア - 4 - テルラン、(2, 4 または 4, 5) - ビス (3, 4 - エピチオ - 1 - テルロブチル) - 1, 3 - ジテルラン、(2, 4 または 4, 5) - ビス (4, 5 - エピチオ - 2 - テルロベンチル) - 1, 3 - ジテルラン、(2, 4 または 2, 5 または 4, 5) - ビス (3, 4 - エピチオ - 1 - テルロブチル) - 1 - チア - 3 - テルラン、(2, 4 または 2, 5 または 4, 5) - ビス (4, 5 - エピチオ - 2 - テルロベンチル) - 1 - チア - 3 - テルラン、2, 6 - ビス (4, 5 - エピチオ - 2 - テルロベンチル - 1, 3, 5 - トリテルラン、ビス (3, 4 - エピチオ - 1 - テルロブチル) トリシクロテルラオクタン、ビス (3, 4 - エピチオ - 1 - テルロブチル) ジシクロテルラノナン、(2, 3 または 2, 4 または 2, 5 または 3, 4) - ビス (3, 4 - エピチオ - 1 - テルロブチル) テルロファン、(2, 3 または 2, 4 または 2, 5 または 3, 4) - ビス (4, 5 - エピチオ - 2 - テルロベンチル) テルロファン、2 - (4, 5 - チオエポキシ - 2 - テルロベンチル) - 5 - (3, 4 - チオエポキシ - 1 - テルロブチル) - 1 - テルラシクロヘキサン、(2, 3 または 2, 4 または 2, 5 または 2, 6 または 3, 4 または 3, 5 または 4, 5) - ビス (3, 4 - チオエポキシ - 1 - テルロブチル) - 1 - テルラシクロヘキサン、(2, 3 または 2, 4 または 2, 5 または 2, 6 または 3, 4 または 3, 5 または 4, 5) - ビス (4, 5 - チオエポキシ - 2 - テルロベンチル) - 1 - テルラシクロヘキサン、(1, 3 または 1, 4) - ビス ( $\beta$  - エピチオプロピルテルロ) ベンゼン、(1, 3 または 1, 4) - ビス ( $\beta$  - エピチオプロピルテルロメチル) ベンゼン、ビス [4 - ( $\beta$  - エピチオプロピルテルロ) フェニル] メタン、2, 2 - ビス [4 - ( $\beta$  - エピチオプロピルテルロ) フェニル] プロパン、ビス [4 - ( $\beta$  - エピチオプロピルテルロ) フェニル] スルフィド、ビス [4 - ( $\beta$  - エピチオプロピルテルロ) フェニル] スルフォン、4, 4' - ビス ( $\beta$  - エピチオプロピルテルロ) ビフェニル等のエピチオアルキルテルロ基を 1 個以上有するエビスルフィド類、ビニルフェニルチオグリシジルエーテル、ビニルベンジルチオグリシジルエーテル、チオグリシジルメタクリレート、チオグリシジルアクリレート、アリルチオグリシジルエー

(11)

特開 2003-26806

19

テル等の不飽和基を有するエビスルフィド類、エチレンスルフィド、プロピレンスルフィド、チオグリシドール、チオグリシジル酢酸エステル、チオグリシジルプロピオン酸エステル、チオグリシジル安息香酸エステル等のその他のエビスルフィド類、以上列記の化合物のエピチオ基の水素の1個以上がメチル基で置換された化合物があげられる。さらには、以上列記の化合物のチラン環がチエタン環で置換された化合物があげられる。これら(1)式で表される構造を有する化合物は、単独でも、2種類以上を混合して使用してもかまわない。

【0009】(1)式で表される構造を有する化合物は、特開平9-71580号公報、特開平9-110979号公報、特開平9-255781号公報に記載された方法により容易に合成できる。

【0010】本発明の光学材料の製造方法で使用する活性エネルギー線は、可視、紫外および赤外線等の光線、電子線、磁力線等であり、これらを併用してもかまわない。好ましくは可視、紫外および赤外線等の光線および電子線であり、より好ましくは紫外線および電子線であり、さらに好ましくは紫外線である。

【0011】使用する活性エネルギー線源は、活性エネルギー線を発生させる装置であれば特に制限はない。具体的には、オゾンランプ、蛍光ランプ、陽光ランプ、電球、日光、マイクロ波無電極ランプ、マイクロ波有電極ランプ、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、ハロゲンランプ、メタルハライドランプ、ヘリウムランプ、ネオンランプ、アルゴンランプ、ナトリウムランプ、カーボンアーク、赤外線電球、EB照射装置、磁力線照射装置等をあげることができる。

【0012】(1)式で表される構造を有する化合物を含有する組成物に活性エネルギー線を照射して重合する際に、必要に応じて活性エネルギー線感応触媒を添加することができる。活性エネルギー線感応触媒としては、カチオン源を発生するスルホニウム塩、ヨードニウム塩およびホスホニウム塩や、アニオン源を発生するアンモニウム塩や、その他カルボニル化合物、アゾ化合物、トリアジン化合物を挙げることができる。以下にこれらの代表的な具体例を示す。

【0013】(1)アセトフェノン、ベンゾフェノン、2-メチルベンゾフェノン、3-メチルベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、4-メトキシベンゾフェノン、2-クロロメチルベンゾフェノン、3-クロロメチルベンゾフェノン、4-クロロメチルベンゾフェノン、2,4-ジメチルベンゾフェノン、2,5-ジメチルベンゾフェノン、3,5-ジメチルベンゾフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾフェノン、アクリル化ベンゾフェノン、メタクリル化ベンゾフェノン、4-ベンゾイルピフェニル、4-ベンゾイルジフェニルエーテル、2-ベンゾイルナフタレン、ベンジル、1,4-ジベンゾイルベンゼ

20

ン、2-メチルベンゾイルベンゾエート、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾイントシレート、ベンゾイル安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸アミル、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-[4-(2-ジヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オンのオリゴマー、1-[4-(4-メチルチオ)フェニル]-2-メチル-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、ナフトキノン、アントラキノン、ベンゾアントラキノン、メチルアントラキノン、エチルアントラキノン、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、チオキサントンアンモニウム塩、10-メチルアクリドン、10-エチルアクリドン、10-ブチルアクリドン、10-メチル-2-クロロアクリドン、10-エチル-2-クロロアクリドン、10-ブチル-2-クロロアクリドン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルエトキシホスフィンオキシド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,2,4-トリメチルベンチルホスフィンオキシド、ベンズアミド、ホルマリニド、メチレンビスベンズアミド、メチレンビスホルマリニド、メチルカルバミン酸(2-ニトロベンジル)、プロピルカルバミン酸(2-ニトロベンジル)、フェニルカルバミン酸(2-ニトロベンジル)、メチルカルバミン酸フェニルプロピル、プロピルカルバミン酸フェニルプロピル、フェニルカルバミン酸フェニルプロピル、メチルカルバミン酸(2,6-メトキシフェニルプロピル)、プロピルカルバミン酸(2,6-メトキシフェニルプロピル)、フェニルカルバミン酸(2,6-メトキシフェニルプロピル)、プロピルカルバミン酸(2-ニトロベンジル)、フェニルカルバミン酸(2-ニトロベンジル)等のカルボニル化合物、(2)ジアゾメタン、フェニルジアゾメタン、4-メチルフェニルジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリ

(12)

特開2003-26806

21

ル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、1-[(1-シアノ-1-メチルエチル)アゾ]ホルムアミド、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2, 4-ジメチル-バレロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)等のアゾ化合物、(4) 1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリメチル-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-スチリル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2'-メトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4'-メトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4'-ブトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4'-ヘントキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2', 4'-ジメトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(3', 4'-ジメトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(3', 4', 5'-トリメトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-クロロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メチルチオフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4'-チオメチルスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-ジメチルアミノスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2'-フリルエチリデン)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2'-(5'-メチルフリル)エチリデン]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン等のトリアジン化合物、(4)トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4-ターシャリブチルフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、2,

22

4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス(4, 4'-トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェニルフェニル)スルフィド、トリフェニルスルホニウムフルオリド、トリフェニルスルホニウムクロライド、トリフェニルスルホニウムブロマイド、トリフェニルスルホニウムアイオダイド、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムトリフレート、4-ターシャリブチルフェニルジフェニルスルホニウムトリフレート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムトリフレート、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウムトリフレート、ジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルホニウムトリフレート、4-ヒドロキシナフタレニルジメチルスルホニウムトリフレート、アセナフチルテトラメチレンスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-ターシャリブチルフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス(4, 4'-トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモニルフェニル)スルフィド、4-ヒドロキシナフタレニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、アセナフチルテトラメチレンスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート等のスルホニウム塩、(5)ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジ(4-メトキシフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボレート、ジ(4-ターシャリブチルフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ(4-メトキシフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ(4-ターシャリブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムトリフレート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムトリフレート、ジ(4-メトキシフェニル)ヨードニウムトリフレート、ジ(4-ターシャリブチルフェニル)ヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジ(4-メトキシフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジ(4-ターシャリブチルフェ

(13)

特開 2003-26806

23

ニル) ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート等のヨードニウム塩、(6) トリブチルナフトイルメチルアンモニウムブチルアイオダイド、トリブチルナフトイルメチルアンモニウムブチルヘキサフルオロホスフェート、トリブチルナフトイルメチルアンモニウムブチルトリフレート、トリブチルナフトイルメチルアンモニウムブチルヘキサフルオロアンチモネート、トリメチルナフトイルメチルアンモニウムブチルトリフェニルボーレート、トリブチルベンゾイルメチルアンモニウムブチルトリフェニルボーレート、トリブチルナフトイルメチルアンモニウムブチルトリフェニルボーレート、等のアンモニウム塩、(7) (6) のアンモニウム塩で例示した化合物のアンモニウムの窒素原子がリン原子に置き換わったホスホニウム塩、(8) トリフェニルホスフィン等のホスフィン類、マンガカルボニル等の金属カルボニル類、メルカプタン等の有機硫黄化合物、臭化水銀や四塩化炭素等のハロゲン化合物、リボフラビン等の感光色素類等のその他の活性エネルギー線感応触媒。

【0014】以上、活性エネルギー線感応触媒を例示したが、活性エネルギー線に感応して重合硬化作用を発現するものであれば、これら列記化合物に限定されるものではない。活性エネルギー線感応触媒を使用する場合の添加量は、(1) 式で表される構造を有する化合物を1種類以上含む組成物100重量部に対して、0.001~50.0重量部であり、好ましくは0.005~30.0重量部であり、より好ましくは0.01~20.0重量部である。

【0015】さらに、活性エネルギー線感応触媒に加え、必要に応じて公知の活性エネルギー線増感剤(開始助剤)を併用しても構わない。活性エネルギー線増感剤としては、トリエチレントラミンやビペリジン等のアミン類、チオホスフェートや芳香族スルフィン酸に代表されるスルホン類、トリブチルホスフィン等のホスフィン類、O-トリルチオ尿素等の尿素類、ジアルキルアミノベンゾニトリルに代表されるニトリル類、安息香酸エステルに代表されるカルボン酸エステル類等があげられる。

【0016】また、活性エネルギー線感応触媒および活性エネルギー線増感剤(開始助剤)に加え、促進剤として(チオ)オキセタン化合物を併用しても構わない。(チオ)オキセタン化合物としては、オキセタン、2-ヒドロキシメチルオキセタン、3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-メチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3,3-ビス(ヒドロキシメチル)オキセタン、3,3-ビス(クロロメチル)オキセタン、エチレングリコールビス(オキセタノメチル)エーテル、カテコールビス(オキセタノメチル)エーテル、レゾルシノールビス(オキセタノメチル)エーテル、ハイドロキノンビス(オキセタノメチル)エーテル、イソフタル酸ビス(オキセタノメチル)エステル、テレフタル酸ビス(オ

24

キシタノメチル)エステル、オキセタノメチルアクリレート、オキセタノメチルメタクリレート等のオキセタン化合物、さらには上記化合物のオキセタン環のエーテル結合がスルフィド結合の置き換わったチオオキセタン化合物があげられる。

【0017】耐酸化性、耐候性、染色性、強度、屈折率等の各種性能改良を目的として組成成分の化合物と一部もしくは全部と反応可能な化合物を添加して硬化重合することも可能である。この場合は、反応のために必要に応じて公知の重合硬化触媒を別途加えることができる。

【0018】組成成分の一部もしくは全部と反応可能な化合物として、エポキシ化合物類、イソ(チオ)シアネート類、カルボン酸類、カルボン酸無水物類、フェノール類、アミン類、ビニル化合物類、アリル化合物類、アクリル化合物類、メタクリル化合物類、メルカプタン類、硫黄原子を有する無機化合物、セレン原子を有する無機化合物等が挙げられる。以下にこれらの代表的な具体例を示す。

【0019】(1) エチレンオキサイド、プロピレオキサイド等のモノエポキシ化合物類、ヒドロキノン、カテコール、レゾルシン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールエーテル、ハロゲン化ビスフェノールA、ノボラック樹脂等の多価フェノール化合物とエビハロヒドリンの縮合により製造されるフェノール系エポキシ化合物、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、1,3-および1,4-シクロヘキサジオール、1,3-および1,4-シクロヘキサジメタノール、水添ビスフェノールA、ビスフェノールA・エチレンオキサイド付加物、ビスフェノールA・プロピレンオキサイド付加物等のアルコール化合物とエビハロヒドリンの縮合により製造されるアルコール系エポキシ化合物、上述のアルコールおよびフェノール化合物とジイソシアネート等から製造されるウレタン系エポキシ化合物、酢酸、プロピオン酸、安息香酸、アジピン酸、セバチン酸、ドデカンジカルボン酸、ダイマー酸、フタル酸、イソ、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘット酸、ナジック酸、マレイン酸、コハク酸、フマル酸、トリメリット酸、ベンゼンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ナフタリンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸等のカルボン酸化合物とエビハロヒドリンの縮合により製造されるグリシジルエステル系エポキシ化合物、エチ

レンジアミン、1, 2-ジアミノプロパン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 2-ジアミノブタン、1, 3-ジアミノブタン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、ビス- (3-アミノプロピル) エーテル、1, 2-ビス- (3-アミノプロピル) エタン、1, 3-ビス- (3-アミノプロピル) -2, 2'-ジメチルプロパン、1, 2-, 1, 3-あるいは1, 4-ビスアミノシクロヘキサン、1, 3-あるいは1, 4-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1, 3-あるいは1, 4-ビスアミノエチルシクロヘキサン、1, 3-あるいは1, 4-ビスアミノプロピルシクロヘキサン、水添4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、イソホレンジアミン、1, 4-ビスアミノプロピルビベラジン、m-, あるいはp-フェニレンジアミン、2, 4-あるいは2, 6-トリレンジアミン、m-, あるいはp-キシリレンジアミン、1, 5-あるいは2, 6-ナフタレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 2- (4, 4'-ジアミノジフェニル) プロパン、N, N'-ジメチルエチレンジアミン、N, N'-ジメチル-1, 2-ジアミノプロパン、N, N'-ジメチル-1, 3-ジアミノプロパン、N, N'-ジメチル-1, 2-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 3-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 4-ジアミノブタン、N, N'-ジメチル-1, 5-ジアミノペンタン、N, N'-ジメチル-1, 6-ジアミノヘキサン、N, N'-ジメチル-1, 7-ジアミノヘプタン、N, N'-ジエチルエチレンジアミン、N, N'-ジエチル-1, 2-ジアミノプロパン、N, N'-ジエチル-1, 3-ジアミノプロパン、N, N'-ジエチル-1, 2-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 3-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 4-ジアミノブタン、N, N'-ジエチル-1, 6-ジアミノヘキサン、ビベラジン、2-メチルビベラジン、2, 5-あるいは2, 6-ジメチルビベラジン、ホモビベラジン、1, 1-ジ- (4-ビベリジル) -メタン、1, 2-ジ- (4-ビベリジル) -エタン、1, 3-ジ- (4-ビベリジル) -プロパン、1, 4-ジ- (4-ビベリジル) -ブタンとエビハロヒドリンの縮合により製造されるアミン系エポキシ化合物、ビス (β-エポキシプロピル) スルフィド、ビス (β-エポキシプロピル) メタン、1, 2-ビス (β-エポキシプロピル) エタン、1, 3-ビス (β-エポキシプロピル) プロパン、1, 2-ビス (β-エポキシプロピル) プロパン、1- (β-エポキシプロピル) -2- (β-エポキシプロピル) プロパン、1, 4-ビス (β-エポキシプロピル) ブタン、1, 3-ビス (β-エポキシプロピル) ブタン、1- (β-エポキシプロピル) -3- (β-エポキシ

プロピルチオメチル) ブタン、1, 5-ビス (β-エポキシプロピル) ペンタン、1- (β-エポキシプロピル) -4- (β-エポキシプロピル) ペンタン、1, 6-ビス (β-エポキシプロピル) ヘキサン、1- (β-エポキシプロピル) -5- (β-エポキシプロピル) ヘキサン、1- (β-エポキシプロピル) -2- [ (2-β-エポキシプロピル) チオ] エタン、1- (β-エポキシプロピル) -2- [ [2- (2-β-エポキシプロピル) チオ] エタン、テトラキス (β-エポキシプロピル) メタン、1, 1, 1-トリス (β-エポキシプロピル) プロパン、1, 5-ビス (β-エポキシプロピル) -2- (β-エポキシプロピル) -3-チアペンタン、1, 5-ビス (β-エポキシプロピル) -2, 4-ビス (β-エポキシプロピル) -3-チアペンタン、1- (β-エポキシプロピル) -2, 2-ビス (β-エポキシプロピル) -4-チアヘキサン、1, 5, 6-トリス (β-エポキシプロピル) -4- (β-エポキシプロピル) -3-チアヘキサン、1, 8-ビス (β-エポキシプロピル) -4- (β-エポキシプロピル) -3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス (β-エポキシプロピル) -4, 5-ビス (β-エポキシプロピル) -3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス (β-エポキシプロピル) -4, 4-ビス (β-エポキシプロピル) -3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス (β-エポキシプロピル) -2, 4, 5-トリス (β-エポキシプロピル) -3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス (β-エポキシプロピル) -2, 5-ビス (β-エポキシプロピル) -3, 6-ジチアオクタン、1, 9-ビス (β-エポキシプロピル) -5- (β-エポキシプロピル) -5- [ (2-β-エポキシプロピル) チオ] -3, 7-ジチアノナン、1, 10-ビス (β-エポキシプロピル) -5, 6-ビス [ (2-β-エポキシプロピル) チオ] -3, 6, 9-トリチアデカン、1, 11-ビス (β-エポキシプロピル) -4, 8-ビス (β-エポキシプロピル) -3, 6, 9-トリチアウンデカン、1, 11-ビス (β-エポキシプロピル) -5, 7-ビス (β-エポキシプロピル) -3, 6, 9-トリチアウンデカン、1, 11-ビス (β-エポキシプロピル) -5, 7- [ (2-β-エポキシプロピル) チオ] -3, 6, 9-トリチアウンデカン、1, 11-ビス (β-エポキシプロピル) -4, 7-ビス (β-エポキシプロピル) -3, 6, 9-トリチアウンデカン、1, 3および1, 4-ビス (β-エポキシプロピル) シクロヘキサン、1, 3および1, 4-ビス

(15)

特開2003-26806

27

( $\beta$ -エポキシプロピルチオメチル)シクロヘキサン、  
 ビス〔4-( $\beta$ -エポキシプロピルチオ)シクロヘキシル〕メタン、2, 2'-ビス〔4-( $\beta$ -エポキシプロピルチオ)シクロヘキシル〕プロパン、ビス〔4-( $\beta$ -  
 $\beta$ -エポキシプロピルチオ)シクロヘキシル〕スルフィド、  
 2, 5-ビス( $\beta$ -エポキシプロピルチオメチル)-  
 1, 4-ジチアン、2, 5-ビス( $\beta$ -エポキシプロピル  
 チオエチルチオメチル)-1, 4-ジチアン、1, 3  
 および1, 4-ビス( $\beta$ -エポキシプロピルチオ)ベン  
 ゼン、1, 3および1, 4-ビス( $\beta$ -エポキシプロピ  
 ルチオメチル)ベンゼン、ビス〔4-( $\beta$ -エポキシ  
 プロピルチオ)フェニル〕メタン、2, 2'-ビス〔4-  
 ( $\beta$ -エポキシプロピルチオ)フェニル〕プロパン、ビ  
 ス〔4-( $\beta$ -エポキシプロピルチオ)フェニル〕スル  
 フィド、ビス〔4-( $\beta$ -エポキシプロピルチオ)フェ  
 ニル〕スルホン、4, 4'-ビス( $\beta$ -エポキシプロ  
 ピルチオ)ビフェニル等の含硫エポキシ化合物、3, 4  
 -エポキシシクロヘキシル-3, 4-エポキシシクロヘ  
 キサンカルボキシレート、ビニルシクロヘキサジ  
 オキサイド、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)-  
 5, 5-スビロ-3, 4-エポキシシクロヘキサン-メ  
 タ-ジオキササン、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキ  
 シル)アジペート等の脂環式エポキシ化合物、シクロベン  
 タジエンエポキシド、エポキシ化大豆油、エポキシ化ポ  
 リブタジエン、ビニルシクロヘキセンエポキシド等の不  
 飽和化合物のエポキシ化により製造されるエポキシ化  
 合物、ビニルフェニルグリシジルエーテル、ビニルベン  
 ジルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、グ  
 リシジリアクリレート、アリルグリシジルエーテル等の  
 不飽和基を有するエポキシ化合物、等のエポキシ化合物  
 類、(2)メチルイソシアネート、エチルイソシアネ  
 ート、プロピルイソシアネート、iso-プロピルイソシ  
 アネート、n-ブチルイソシアネート、sec-ブチル  
 イソシアネート、tert-ブチルイソシアネート、ベン  
 チルイソシアネート、ヘキシルイソシアネート、オク  
 チルイソシアネート、ドデシルイソシアネート、シクロ  
 ヘキシルイソシアネート、フェニルイソシアネート、ト  
 ルイルイソシアネート等のモノイソシアネート類、ジエ  
 チレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネ  
 ート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘ  
 キサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサジイソ  
 シアネート、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)シク  
 ロヘキサン、1, 4-ビス(イソシアナトメチル)シク  
 ロヘキサン、イソホレンジイソシアネート、2, 6-ビ  
 ス(イソシアナトメチル)デカヒドロナフタレン、リジ  
 ントリイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネ  
 ート、2, 6-トリレンジイソシアネート、o-トリジ  
 ンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタレンジ  
 イソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、  
 3-(2'-イソシアネートシクロヘキシル)プロピル

28

イソシアネート、トリス(フェニルイソシアネート)チ  
 オホスフェート、イソプロピリデンビス(シクロヘキシ  
 ルイソシアネート)、2, 2'-ビス(4-イソシアネ  
 ートフェニル)プロパン、トリフェニルメタントリイ  
 シアネート、ビス(ジイソシアネートトリル)フェニル  
 メタン、4, 4', 4'-トリイソシアネート-2,  
 5-ジメトキシフェニルアミン、3, 3'-ジメトキシ  
 ベンジジン-4, 4'-ジイソシアネート、1, 3-フ  
 ェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイ  
 シアネート、4, 4'-ジイソシアナトビフェニル、  
 4, 4'-ジイソシアナト-3, 3'-ジメチルビフェ  
 ニル、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシア  
 ナト、1, 1'-メチレンビス(4-イソシアナトベン  
 ゼン)、1, 1'-メチレンビス(3-メチル-4-イ  
 ソシアナトベンゼン)、m-キシリレンジイソシアネ  
 ート、p-キシリレンジイソシアネート、1, 3-ビス  
 (1-イソシアネート-1-メチルエチル)ベンゼン、  
 1, 4-ビス(1-イソシアネート-1-メチルエチ  
 ル)ベンゼン、1, 3-ビス(2-イソシアナト-2-  
 プロピル)ベンゼン、2, 6-ビス(イソシアナトメチ  
 ル)ナフタレン、1, 5-ナフタレンジイソシアネ  
 ート、ビス(イソシアネートメチル)テトラヒドロジシ  
 クロペンタジエン、ビス(イソシアネートメチル)ジシ  
 クロペンタジエン、ビス(イソシアネートメチル)テトラ  
 ヒドロチオフェン、2, 5-ビス(イソシアネートメチ  
 ル)メチルノルボルネン、ビス(イソシアネートメチ  
 ル)アダマンタン、チオジエチルジイソシアネート、チ  
 オジプロピルジイソシアネート、チオジヘキシルジイ  
 シアネート、ビス〔(4-イソシアナトメチル)フェニ  
 ル〕スルフィド、2, 5-ジイソシアナト-1, 4-ジ  
 チアン、2, 5-ジイソシアナトメチル-1, 4-ジチ  
 アン、2, 5-ジイソシアナトメチルチオフェン、ジチ  
 オジエチルジイソシアネート、ジチオジプロピルジイ  
 シアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、1, 3, 5  
 -トリ(1-イソシアナトヘキシル)イソシアヌル酸等  
 のポリイソシアネート類、これらのポリイソシアネ  
 ート類のビュレット型反応による二量体、これらのポリイ  
 シアネート類の環化三量体およびこれらのポリイソシア  
 ネート類とアルコールもしくはチオールの付加物等のイ  
 ソシアネート類、さらには、上記のイソシアネート基  
 を1分子あたり1個以上有する化合物のイソシアネート  
 基の全部または一部をイソチオシアネート基に変えたイ  
 ソチオシアネート類、(3)(1)のエポキシ化合物の  
 ところで説明したエビハロヒドリンと反応させる相手の  
 原料として例示したカルボン酸類、(4)(1)のエポ  
 キシ化合物のところで説明したエビハロヒドリンと反応  
 させる相手の原料として例示したカルボン酸の無水物  
 類、(5)(1)のエポキシ化合物のところで説明した  
 エビハロヒドリンと反応させる相手の原料として例示  
 したフェノール類、(6)(1)のエポキシ化合物のとこ



(16)

特開2003-26806

29

30

るで説明したエビハロヒドリンと反応させる相手の原料  
 として例示したアミン類、(7) ビニルエーテル、エチ  
 ルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、2-エ  
 チルヘキシルビニルエーテル、フェニルビニルエーテ  
 ル、ベンジルビニルエーテル、2-クロロエチルビニル  
 エーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ビニルグリ  
 シジルエーテル、ビニルアルコール、メチルビニルカル  
 ビノール、エチレングリコールモノビニルエーテル、エ  
 チレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコ  
 ールモノビニルエーテル、ジエチレングリコールジビ  
 ニルエーテル、テトラメチレングリコールモノビニルエ  
 ーテル、ジビニルスルフィド、ビニルエチルスルフィド、  
 ビニルフェニルスルフィド、メチルビニルケトン、ジビ  
 ニルジカーボネイト、ビニルジグリコールカーボネイ  
 ト、ビニレンカーボネイト、酢酸ビニル、クロロ酢酸ビ  
 ニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ヘキサ酸ビ  
 ニル、2-エチルヘキサ酸ビニル、アジピン酸ジビニ  
 ル、安息香酸ビニル、サリチル酸ビニル、アクリル酸ビ  
 ニル、メタクリル酸ビニル、ビニルプロマイド、ビニル  
 アイオタイド、ビニルリン酸、ビニル尿素、スチレン、  
 2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチル  
 スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、2, 4, 6-トリメチ  
 ルスチレン、4-t-ブチルスチレン、スチルベン、ビ  
 ニルフェノール、3-ビニルベンジルアルコール、4-  
 ビニルベンジルアルコール、2-(4-ビニルフェニル  
 チオ)エタノール、2-(3-ビニルフェニルチオ)エ  
 タノール、2-(4-ビニルベンジルチオ)エタノール、1,  
 3-ビス(4-ビニルベンジルチオ)-2-プロパノール、  
 1, 3-ビス(3-ビニルベンジルチオ)-2-プロ  
 パノール、2, 3-ビス(4-ビニルベンジルチオ)-  
 1-プロパノール、2, 3-ビス(3-ビニルベンジ  
 ルチオ)-1-プロパノール、シンナミルアルコール、  
 シンナムアルデヒド、1, 3-ジビニルベンゼン、1,  
 4-ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ジビニル  
 フタレート、2-クロロスチレン、3-クロロスチレ  
 ン、4-クロロスチレン、3-クロロメチルスチレン、  
 4-クロロメチルスチレン、4-アミノスチレン、3-  
 シアノメチルスチレン、4-シアノメチルスチレン、4-  
 ビニルピフェニル、2, 2'-ジビニルピフェニル、  
 4, 4'-ジビニルピフェニル、2, 2'-ジスチリル  
 エーテル、4, 4'-ジスチリルエーテル、2, 2'-  
 ジスチリルスルフィド、4, 4'-ジスチリルスルフィ  
 ド、2, 2-ビス(4-ビニルフェニル)プロパン、ビス  
 (4-ビニルフェニル)エーテル、2, 2-ビス(4-  
 ビニロキシフェニル)プロパン等のビニル化合物類、  
 (8) (7)のビニル化合物類で例示した化合物のビニ  
 ル基の一部もしくは全部がアリル基に置き換わったアリ  
 ル化合物類、(9) メチルアクリレート、エチルアクリ  
 レート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、

シクロヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルア  
 クリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-  
 ヒドロキシプロピルアクリレート、3-フェノキシ-  
 2-ヒドロキシプロピルアクリレート、トリメチロー  
 ルプロパンモノアクリレート、2-ヒドロキシエチルイ  
 ソシアヌレートモノアクリレート、2-ヒドロキシエチ  
 ルイソシアヌレートジアクリレート、2-ヒドロキシエチ  
 ルシアヌレートモノアクリレート、2-ヒドロキシエチ  
 ルシアヌレートジアクリレート、エチレングリコールジ  
 アクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、  
 1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、トリエチ  
 レングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコ  
 ールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレ  
 ート、1, 3-プロパンジオールジアクリレート、1, 3-  
 ブタンジオールジアクリレート、1, 4-ブタンジ  
 オールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ  
 アクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレ  
 ート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2-ヒ  
 ドロキシ-1, 3-ジアクリロキシプロパン、2, 2-ビス  
 [4-(アクリロキシエトキシ)フェニル]プロパン、  
 2, 2-ビス[4-(アクリロキシエトキシ)シクロヘ  
 キシル]プロパン、2, 2-ビス[4-(2-ヒドロキ  
 シ-3-アクリロキシプロポキシ)フェニル]プロパ  
 ン、2, 2-ビス[4-(アクリロキシ・ジエトキシ)  
 フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(アクリロキ  
 シ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、トリメチロー  
 ルプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールモ  
 ノアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレ  
 ート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタ  
 エリスリトールテトラアクリレート、ビス(2, 2, 2-  
 トリメチロールエチル)エーテルのペンタアクリレ  
 ート、ビス(2, 2, 2-トリメチロールエチル)エー  
 テルのヘキサアクリレート、ビス(4-アクロイルチ  
 オフェニル)スルフィド等のアクリル化合物類、(10)  
 (9)のアクリル化合物類で例示した化合物のアクリ  
 ル基の一部もしくは全部がメタクリル基に置き換わったメ  
 タクリル化合物類、(11) メチルメルカプタン、エチ  
 ルメルカプタン、n-プロピルメルカプタン、n-ブチ  
 ルメルカプタン、アリルメルカプタン、n-ヘキシルメ  
 ルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-デシルメ  
 ルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-テトラデ  
 シルメルカプタン、n-ヘキサデシルメルカプタン、n-  
 オクタデシルメルカプタン、シクロヘキシルメルカ  
 プタン、i-プロピルメルカプタン、t-ブチルメルカ  
 プタン、t-ノニルメルカプタン、t-ドデシルメルカ  
 プタン、フェニルメルカプタン、ベンジルメルカプ  
 タン、3-メチルフェニルメルカプタン、4-メチルフェ  
 ニルメルカプタン、4-クロロベンジルメルカプタン、4-  
 ビニルベンジルメルカプタン、3-ビニルベンジルメル  
 カプタン、メチルメルカプトプロピオネート、2-メル

(17)

特開2003-26806

31

カプトエタノール、3-メルカプト-1, 2-プロパンジオール、2-メルカプト-1, 3-プロパンジオール、メルカプト酢酸、メルカプトグリコール酸、メルカプトプロピオン酸、メタンジチオール、1, 2-ジメルカプトエタン、1, 2-ジメルカプトプロパン、1, 3-ジメルカプトプロパン、2, 2-ジメルカプトプロパン、1, 4-ジメルカプトブタン、1, 6-ジメルカプトヘキサン、ビス(2-メルカプトエチル)エーテル、ビス(2-メルカプトエチル)スルフィド、1, 2-ビス(2-メルカプトエチルオキシ)エタン、1, 2-ビス(2-メルカプトエチルチオ)エタン、2, 3-ジメルカプト-1-プロパノール、1, 3-ジメルカプト-2-プロパノール、1, 2, 3-トリメルカプトプロパン、2-メルカプトメチル-1, 3-ジメルカプトプロパン、2-メルカプトメチル-1, 4-ジメルカプトブタン、2-(2-メルカプトエチルチオ)-1, 3-ジメルカプトプロパン、4-メルカプトメチル-1, 8-ジメルカプト-3, 6-ジチアオクタン、2, 4-ジメルカプトメチル-1, 5-ジメルカプト-3-チアペンタン、4, 8-ジメルカプトメチル-1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、4, 7-ジメルカプトメチル-1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、5, 7-ジメルカプトメチル-1, 11-ジメルカプト-3, 6, 9-トリチアウンデカン、1, 1, 1-トリス(メルカプトメチル)プロパン、テトラキス(メルカプトメチル)メタン、エチレングリコールビス(2-メルカプトアセテート)、エチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、ジエチレングリコールビス(2-メルカプトアセテート)、ジエチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、1, 4-ブタンジオールビス(2-メルカプトアセテート)、1, 4-ブタンジオールビス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(2-メルカプトアセテート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトアセテート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、1, 2-ジメルカプトシクロヘキサン、1, 3-ジメルカプトシクロヘキサン、1, 4-ジメルカプトシクロヘキサン、1, 3-ビス(メルカプトメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(メルカプトメチル)シクロヘキサン、2, 5-ビス(メルカプトメチル)-1, 4-ジチアン、2, 5-ビス(2-メルカプトエチル)-1, 4-ジチアン、2, 5-ビス(2-メルカプトエチルチオメチル)-1, 4-ジチアン、2, 5-ビス(メルカプトメチル)-1-チアン、2, 5-ビス(2-メルカプトエチル)-1-チアン、2, 5-ビス(メルカプトメチル)チオフェン、1, 2-エビチオメルカプトエタン、1, 2-エビチオ-1, 2-ジメルカプトエタン、1, 2-エビチオ

32

-1, 2, 3, 4-テトラメルカプトエタン、1, 2-エビチオ-3-メルカプトプロパン、1, 2-エビチオ-3, 3, 3-トリメルカプトプロパン、2, 3-エビチオ-1, 4-ジメルカプトブタン、2, 3-エビチオ-1, 1, 4, 4-テトラメルカプトブタン、1, 2-エビチオ-5-メルカプト-4-チアペンタン、1, 2-エビチオ-5, 5-ジメルカプト-4-チアペンタン、1, 2-エビチオ-5, 5, 5-トリメルカプト-4-チアペンタン、1, 2:6, 7-ジエビチオ-1, 7-ジメルカプト-5-チアヘプタン、1, 2:6, 7-ジエビチオ-3, 5-ジメルカプト-5-チアヘプタン等の脂肪族メルカブタン類、1, 2-ジメルカプトベンゼン、1, 3-ジメルカプトベンゼン、1, 4-ジメルカプトベンゼン、1, 3-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、1, 4-ビス(メルカプトメチル)ベンゼン、2, 2'-ジメルカプトビフェニル、4, 4'-ジメルカプトビフェニル、ビス(4-メルカプトフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-メルカプトフェニル)プロパン、ビス(4-メルカプトフェニル)エーテル、ビス(4-メルカプトフェニル)スルフィド、ビス(4-メルカプトフェニル)スルホン、ビス(4-メルカプトメチルフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-メルカプトメチルフェニル)プロパン、ビス(4-メルカプトメチルフェニル)エーテル、ビス(4-メルカプトメチルフェニル)スルフィド、4-ヒドロキシチオフェノール、メルカプト安息香酸等の芳香族環状メルカブタン類等のメルカブタン類、(12)硫黄、硫化水素、二硫化炭素、セレン硫化炭素、硫化アンモニウム、二酸化硫黄、三酸化硫黄等の硫黄酸化物、チオ炭酸塩、硫酸およびその塩、硫酸水素塩、亜硫酸塩、次亜硫酸塩、過硫酸塩、チオシアン酸塩、チオ硫酸塩、二塩化硫黄、塩化チオニル、チオホスゲン等のハロゲン化合物、硫化硼素、硫化窒素、硫化珪素、硫化リン、硫化砒素、金属硫化物、金属水硫化物等の硫黄原子を有する無機化合物、(13)セレン、セレン化水素、二酸化セレン、二セレン化炭素、セレン化アンモニウム、二酸化セレン等のセレン酸化物、セレン酸およびその塩、亜セレン酸およびその塩、セレン酸水素塩、セレン硫酸およびその塩、セレンピロ硫酸およびその塩、四臭化セレン、オキシ塩化セレン等のハロゲン化合物、セレンシアン酸塩、セレン化硼素、セレン化リン、セレン化砒素、金属のセレン化物等のセレン原子を有する無機化合物。

【0020】本発明の光学材料製造方法において、公知の酸化防止剤や紫外線吸収剤等の添加剤を加えて、得られる材料の実用性をより向上せしめることはもちろん可能である。また、本発明の光学材料は重合中に型から剥がれやすい場合には公知の外部および/または内部密着性改善剤を添加し、または型から剥がれにくい場合には公知の外部および/または内部離型性改善剤を添加し

(18)

特開2003-26806

33

て、得られる硬化材料及型の密着性または離型性を向上せしめることも有効である。

【0021】(1)式で表される構造を分子内に1個以上有する化合物もしくはこれを含む光学材料用組成物を含有する成分の一部または全部を注型前に触媒の存在下または非存在下、攪拌下または非攪拌下で $-100\sim 160^{\circ}\text{C}$ で、 $0.1\sim 480$ 時間かけて予備的に重合せしめた後、光学材料用組成物を調製して注型を行う事も可能である。特に、光学材料用組成物中の化合物に固体成分が含まれ、ハンドリングが容易でない場合はこの予備的な重合が効果的である。この予備的な重合条件は、好ましくは $-10\sim 120^{\circ}\text{C}$ で $0.1\sim 240$ 時間、より好ましくは $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ で $0.1\sim 120$ 時間で実施する。

【0022】本発明の硬化樹脂光学材料の製造方法は、詳しく述べるならば以下の通りである。(1)式で表される構造を分子内に1個以上有する化合物、該化合物と反応可能な化合物、性能改良剤として使用する組成成分の一部もしくは全部と反応可能な化合物、触媒、密着性改善剤または離型性改善剤、酸化防止剤、ブルーイング剤、紫外線吸収剤、各種性能改良添加剤等の添加剤は、全て同一容器内で同時に攪拌下に混合しても、各原料を段階的に添加混合しても、数成分を別々に混合後さらに同一容器内で再混合しても良い。各原料および添加剤等はいかなる順序で混合してもかまわない。混合にあたり、設定温度、これに要する時間等は基本的には各成分が十分に混合される条件であればよいが、過剰の温度、時間は各原料、添加剤間の好ましくない反応が起こり、さらには粘度の上昇をきたし注型操作を困難にする等適当ではない。混合温度は $-50^{\circ}\text{C}$ から $100^{\circ}\text{C}$ 程度の範囲で行われるべきであり、好ましい温度範囲は $-30^{\circ}\text{C}$ から $70^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましいのは、 $-5^{\circ}\text{C}$ から $50^{\circ}\text{C}$ である。混合時間は、1分から12時間、好ましくは5分から10時間、最も好ましいのは5分から6時間程度である。また、必要に応じて、活性エネルギー線を遮断して混合してもかまわない。各原料、添加剤の混合前、混合時あるいは混合後に、減圧下に脱ガス操作を行う事は、後の注型重合硬化中の気泡発生を防止する点からは好ましい方法である。この時の減圧度は $0.1\text{ mmHg}$ から $700\text{ mmHg}$ 程度で行うが、好ましいのは $0.5\text{ mmHg}$ から $300\text{ mmHg}$ である。さらには、これらの混合物あるいは混合前の主、副原料を $0.05\sim 3\mu\text{m}$ 程度の孔径を有するフィルターで不純物等を濾過し精製することは本発明の光学材料の品質をさらに高める上からも好ましい。ガラス、金属や樹脂等の型に注入、基板への塗布または接着等した後、可視、紫外および赤外線等の光線、電子線、磁力線等の活性エネルギー線の照射による重合硬化を行うが、硬化時間は活性エネルギー線に対する(1)式で表される構造を分子内に1個以上有する化合物もしくはこれを含む光学材料用組成物の感

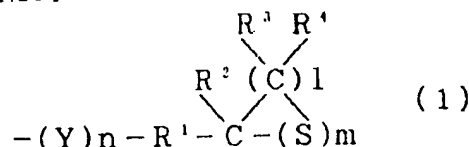
34

応度合に応じて適宜選択されるが、通常は $0.01\sim 20$ 時間、通常 $0.1\sim 10$ 時間である。重合は活性エネルギー線の強度を変化させて行っても構わなく、複数の活性エネルギー線を組み合わせて行うこともできる。硬化の際の温度は任意であり、必要に応じて活性エネルギー線の照射と加熱もしくは冷却を組み合わせても構わないが、通常 $-20\sim 200^{\circ}\text{C}$ である。また、硬化終了後、材料を $50$ から $150^{\circ}\text{C}$ の温度で $10$ 分から $5$ 時間程度アニール処理を行う事は、光学材料の歪を除くために好ましい処理である。さらに必要に応じて染色、ハードコート、反射防止、防曇性、耐衝撃性付与等表面処理を行うことができる。

【0023】

【発明の効果】(1)式で表される構造を有する化合物を1種類以上含む組成物を重合硬化して樹脂を製造する際に、活性エネルギー線を照射して重合することを特徴とする樹脂の製造方法により、高屈折率光学材料を生産性良く短時間で製造することが可能となった。

【化3】



(式中、 $\text{R}^1$ は炭素数 $0\sim 10$ の炭化水素、 $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ はそれぞれ炭素数 $1\sim 10$ の炭化水素基または水素を示す。 $\text{Y}$ は $\text{O}$ 、 $\text{S}$ 、 $\text{Se}$ または $\text{Te}$ を表す。 $1=0\sim 2$ 、 $m=1\sim 5$ 、 $n=0\sim 5$ である。)

【0024】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、屈折率( $n_d$ )とアッペ数( $\nu_d$ )は、アッペ屈折計を用いて $25^{\circ}\text{C}$ で測定した。脈理は水銀灯を用いたシュリーレン法による目視観察により判定し、脈理がほとんどないものを○、多いものを×とした。

【0025】実施例1

ビス( $\beta$ -エチチオプロピル)スルフィド100重量部および触媒としてトリブチルナフトイルメチルアンモニウムブチルトリフェニルボレート0.05重量部を混合後均一液とし、これを $1.0\text{ mm}$ 厚の平板用ガラス製モールドに注入した。次いで、モールドの両面から各々 $1.5\text{ kW}$ 高圧水銀灯、計 $3\text{ kW}$ により5分間、 $30\text{ J}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射した。その後、モールドから得られた平板を脱型し、電気オープン中で $110^{\circ}\text{C}$ で2時間加熱してアニーリングした。得られた平板はは無色透明であり、表面状態も均一で良好であった。屈折率、アッペ数、脈理の測定結果を表1に示した。

【0026】実施例2～9

表1に示す組成および触媒を使用する以外は実施例1を

(19)

特開2003-26806

35

36

繰り返した。屈折率、アッベ数、脈理の測定結果を表1に示した。

【0027】比較例1、2

紫外線を約5分間照射するかわりに表1に示す硬化条件で熱硬化重合する以外は実施例1を繰り返した。屈折率、アッベ数、脈理の測定結果を表1に示した。

\*【0028】比較例3

表1に示す組成および触媒を使用する以外は実施例1を繰り返した。屈折率、アッベ数、脈理の測定結果を表1に示した。

【0029】

\*【表1】

	組成 質量部	組成 質量部	硬化条件	屈折率 n <sub>d</sub>	アッベ数 ν <sub>d</sub>	脈理
実施例1	BES=100	BNABPB=0.05	3kW, 5分	1.71	36	○
実施例2	BEDS=100	BNABPB=0.05	3kW, 5分	1.74	32	○
実施例3	BETE=100	BNABPB=0.05	3kW, 5分	1.70	36	○
実施例4	BEES=100	BNABPB=0.05	3kW, 5分	1.75	31	○
実施例5	BES=100	TPPHFP=0.05	3kW, 5分	1.71	36	○
実施例6	BES=100	BNABPB=0.05	3kW, 5分	1.71	36	○
実施例7	BES/BMES=90/10	BNABPB=0.05	3kW, 5分	1.70	36	○
実施例8	BES/BMES/BIC=75/16/9	BNABPB=0.05	3kW, 5分	1.69	36	○
実施例9	BEDS/BMES/BIC=75/16/9	BNABPB=0.05	3kW, 5分	1.71	32	○
比較例1	BES=100	BNABPB=0.05	120℃, 5分	1.71	36	×
比較例2	BES=100	BNABPB=0.05	80℃, 15分	1.71	36	×
比較例3	PTEM=100	TPO=0.05	3kW, 5分	1.60	37	○

化合物略号

BES：ビス（β-エビチオプロピル）スルフィド

BNABPB：トリブチルナフトイルメチルアンモニウム  
ブチルトリフェニルポーレート

BEDS：ビス（β-エビチオプロピル）ジスルフィド 20

BETE：1, 2-ビス（β-エビチオプロピルチオ）

エタン

BEES：ビス（エビチオエチル）スルフィド

\* TPPHFP：トリフェニルスルホニウムヘキサフルオ

ロホスフェート

BMES：ビス（メルカプトエチル）スルフィド

BIC：1, 3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘ

キサン

PTEM：フェニルチオエチルメタクリレート

TPO：2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニル

\* ホスフィンオキシド

フロントページの続き

(72)発明者 竹内 基晴

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦

新化学株式会社東京研究所内

Fターム(参考) 4J030 BA02 BA03 BA04 BA05 BB03

BC43 BG25 CC25 CC26 CG06

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**